

Sveučilište J. J. Strossmayera u Osijeku

Odjel za kemiju

Preddiplomski studij kemije

Tea Jukić

Praćenje koncentracija odabranih elemenata rijetkih zemalja u urinu, (ICP-MS)

Završni rad

Mentor: doc. dr. sc. Vlatka Gvozdić

Osijek, 2019.

Sažetak

Elementi rijetkih zemalja imaju brojne primjene u industriji zbog kojih je sve učestaliji izravan doticaj čovjeka s njihovim spojevima. Potencijalne dugoročne posljedice i akumulacija u ljudskom organizmu nisu detaljno istražene. Za ovaj rad odabrano je 12 elemenata: lantan, (La), cerij, (Ce), praseodimij, (Pr), neodimij, (Nd), samarij, (Sm), europij, (Eu) gadolinij, (Gd), disprozij, (Dy), holmij, (Ho), erbij, (Er), tulij, (Tm), iterbij, (Yb) te je metodom induktivno spregnuta plazma-masene spektroskopije (ICP-MS) određena njihova koncentracija u urinu ispitanika sa područja istočne Hrvatske, odabrane su lokacije: Dalj, Vladislavci, Osijek, Našice i Čepin. Obrada podataka pokazala je da su se vrijednosti medijana koncentracija svih analiziranih elemenata na svim istraživanim lokacijama nalazile ispod granice detekcije mjernog instrumenta.

Ključne riječi: elementi rijetkih zemalja, , ICP-MS, klaster analiza, urin

Abstract:

Rare earth elements are metals mostly contained in monazite ores. Their properties and cheapness make them highly usable in numerous industries. Toxicity and long term effect on human health need further research. In this study concentrations of twelve rare earth elements, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy), Ho, Er, Tm, Yb from samples of urine are determined by using inductively coupled plasma mass spectrometry(ICP-MS) method. Samples were collected in eastern Croatia; in Osijek, Našice, Dalj, Vladislavci and Čepin. Median values for twelve elements from five sample locations are below detection level.

Key words: rare earth elements, CP-MS, cluster analysis, urine

Sadržaj

| | |
|---|----|
| 1.Uvod | 1 |
| 2.Praćenje koncentracija odabranih elemenata rijetkih zemalja u urinu | 2 |
| 2.1.Literaturni pregled | 2 |
| 2.1.1.Svojstva i spojevi..... | 2 |
| 2.1.2.Primjena elemenata rijetkih zemalja..... | 4 |
| 2.1.3. Utjecaj na organizam čovjeka..... | 6 |
| 2.2 Metode | 7 |
| 2.2.1. Ispitanici | 7 |
| 2.2.2 Princip metode ICP-MS | 7 |
| 2.2.3. Obrada podataka | 8 |
| 3. Rezultati | 9 |
| 3.1 Osnovna statistika..... | 9 |
| 3.2. Klaster analiza | 15 |
| 4.Rasprava | 24 |
| 5.Zaključak | 26 |
| 6.Literatura | 28 |

1.Uvod

Lantanoidi te elementi skandij i itirij zajednički se nazivaju elementi rijetkih zemalja. S obzirom na brojna korisna svojstva te relativno niske cijene primjena elemenata rijetkih zemalja u raznim granama industrije kontinuirano raste, stoga su im čovjek i okoliš sve izloženiji. U ovom radu ukratko su opisana najvažnija kemijska i fizikalna svojstva elemenata rijetkih zemalja, navedeni su najvažniji spojevi koje ti elementi tvore, nabrajane su najčešće industrijske i druge primjene i navedena su dosadašnja istraživanja o njihovom utjecaju na ljudsko zdravlje. Odabrano je 12 elemenata iz te skupine: lantan, (La), cerij, (Ce), praseodimij, (Pr), neodimij, (Nd), samarij, (Sm), europij, (Eu) gadolinij, (Gd), disprozij, (Dy), holmij, (Ho), erbij, (Er), tulij, (Tm), iterbij, (Yb) kojima je ICP-MS metodom utvrđena koncentracija u urinu čiji su uzorci prikupljeni na pet lokacija: u Osijeku, Našicama, Dalju, Čepinu i Vladislavcima. Podatci su statistički obrađeni u svrhu usporedbe s rijetkim literaturnim vrijednostima vrijednostima. Napravljena je klaster analiza za svaki element kako bi se ispitala sličnost/različitost u koncentracijama između pet različitih lokacija uzorkovanja.

2. Praćenje koncentracija odabranih elemenata rijetkih zemalja u urinu

2.1. Literaturni pregled

Elementi rijetkih zemalja uključuju elemente atomskih brojeva od 57 do 71 zajedničkog naziva lantanoidi, a to su lantan, (La), cerij, (Ce), praseodimij, (Pr), neodimij, (Nd), prometij, (Pm), samarij, (Sm), europij, (Eu) gadolinij, (Gd), terbij, (Tb), disprozij, (Dy), holmij, (Ho), erbij, (Er), tulij, (Tm), iterbij, (Yb) i lutecij, (Lu) te još dva elementa, skandij, (Sc), atomskog broja 21 te itirij, (Y), atomskog broja 39 koji s lantanoidima dijele mnoga fizikalna i kemijska svojstva te minerale iz kojih potječu. Unatoč nazivu, zastupljenost tih elemenata u prirodi nije rijetka, štoviše cerij i itirij, dva najzastupljenija elementa iz skupine, pojavljuju se u zemljinoj kori češće od olova ili arsena, tulij se pojavljuje češće od zlata, platine ili olova [1]. Jedini predstavnik elemenata rijetkih zemalja čija je zastupljenost u prirodi niska je prometij koji se u tragovima pojavljuje u rudama urana, a njegove soli izolirane iz produkata nuklearne fisije u nuklearnih reaktorima [2]. Najznačajniji mineral, koji sadržava elemente rijetkih zemalja, je monacit. On je ortofosfat koji uglavnom dolazi u obliku tamnog pijeska, a osim lantanoida sadržava i do 30% torija. S obzirom da se europij, za razliku od ostalih lantanoida koji su trovalentni, pojavljuje u Eu^{2+} obliku, on se češće nalazi u mineralima kalcija [2].

Krajem 18. st. izoliran je iterbij iz minerala iterbita, ali s obzirom da su metode pročišćavanja spojeva tada bile ograničene na frakcijsku kristalizaciju, tadašnji su istraživači u procesima izolacije elemenata rijetkih zemalja nailazili na brojne poteškoće stoga se proces otkrivanja elemenata iz te skupine produžio tijekom cijelog 19. i početkom 20. st. Posljednji je 1947. g. otkriven prometij. Danas se lantanoidi odvajaju metodom ionske izmjene, prvi se odvoje cerij i europij jer jedini ne daju trovalentne katione nego Ce^{4+} i Eu^{2+} , potom se odvajaju prema veličini ionskog polumjera, posljednji se odvoji lantan [2].

2.1.1. Svojstva i spojevi

Elementi rijetkih zemalja imaju niske prve tri ionizacijske energije pa se svi osim Eu i Ce pojavljuju u M^{3+} obliku, gdje M označava metal. U slučaju skandija, gadolinija, lantana, itirija i lutecija nikad nije uklonjeno manje od tri elektrona jer bi na taj način sačuvana energija bila manja od energije hidratacije ili energije kristalne rešetke M^{3+} kationa. M^{2+} i M^{4+} stanja

pojavljuju se kod elemenata čija je f orbitala prazna, polupopunjena ili potpuno popunjena, za Ce^{4+} ona je f^0 , za nešto rjeđi Tb^{4+} ona je f^7 , za Eu^{2+} ona je f^7 , a za rjeđi Yb^{2+} f^{14} . Pretpostavlja se da je za stabilnost tih kationa djelomično odgovorna takva popunjenost f orbitale, međutim doprinose joj i drugi termodinamički i kinetički faktori [2].

Za lantanoide karakteristična je pojava lantanoidne kontrakcije. Riječ je o smanjenju atomskog polumjera u usporedbi s očekivanim (od lantana prema luteciju) koje je posljedica nesudjelovanja f elektrona u zasjenjenju efektivnog naboja jezgre [2].

Kemijske veze koje elementi rijetkih zemalja tvore obično su ionskog karaktera, visoka energija vanjskih orbitala sprečava kovalentno vezanje iako dodatni d elektroni donekle povećavaju kovalentnu prirodu veze, π veze gotovo nikada ne nastaju jer f orbitale nisu dostupne za tvorbu hibridnih orbitala [2].

Metali rijetkih zemalja uglavnom su meki, gustoća oko 7 g/cm^3 , temperature tališta oko 1000°C , a temperature vrelišta oko 3000°C , trovalentni kationi često su obojeni u žuto, ružičasto ili zeleno [3].

Lakši metali, od lantana do gadolinija, u metalnom se obliku dobiju redukcijom triklorida s kalcijem na temperaturi od 1000°C , terbij, disprozij, holmij, tulij i itrij dobiju se redukcijom trifluorida jer su njihovi kloridi hlapivi. Eurpoij, samarij i iterbij iz trihalida mogu se redukcijom uz kalcij prevesti u dihalide, ali metalni Eu, Sm i Yb dobiju se samo redukcijom oksida na vrlo visokim temperaturama. Svi su metali srebrno bijele boje, vrlo su reaktivni, spremno reagiraju s vodom u egzotermnoj reakciji oslobađajući vodik. Potamne na zraku zbog prevlake koju čini oksid na površini metala. Reagiraju i sa sumporom, dušikom, fosforom ugljikom i halogenim elementima [2].

Najznačajniji binarni spojevi, koje tvore trovalentni kationi metala rijetkih zemalja, su oksidi formule M_2O_3 . Mogu se dobiti direktnom sintezom sa suhim zrakom ili pirolizom odgovarajućeg hidroksida, oksalata ili karbonata. Imaju vrlo visoke temperature tališta. Četverovalentni kation cerija tvori oksid CeO_2 čija je temperatura taljenja 2500°C [1]. Skandijev je oksid formule Sc_2O_3 manje bazičan od oksida lantanoida te je sličniji aluminijevu Al_2O_3 . [2] Hidroksidi se pojavljuju u $\text{M}(\text{OH})_3$ obliku, a istaloženi su iz vrućih otopina odgovarajućih soli uz dodatak amonijaka, Nisu topljivi u vodi, ali su topljivi u kiselinama te zagrijani na 900°C piroliziraju na okside. Cerij ne daje hidrokside osim u ekstremnim uvjetima bez prisutnosti zraka

[1]. Bazičnost hidroksida opada povećanjem atomskog broja. Halidi su sintetizirani reakcijom oksida metala s odgovarajućom kiselinom. Vrlo su dobro topivi u vodi osim fluorida. Netopljivost fluorida njihova je važna je osobina jer reakcija s fluorovodičnom kiselinom s otopinom, koja sadrži M^{3+} ione, služi kao test za dokazivanje prisutnosti trovalentnih kationa lantanoida [2].

Hidratizirane soli nekih kiselina također su poznate, a često postoje i u obliku dvostrukih soli poput $M(NO_3)_3 \times 2NH_4NO_3 \times 4H_2O$ ili $M_2(SO_4)_3 \times 3Na_2SO_4 \times 12H_2O$ [2]. Moguće je sintetizirati i soli organskih kiselina poput monokarboksilnih, dikarboksilnih i trikarboksilnih kiselina. Trikarboksilati poput citrata stabilniji su od dikarboksilata poput fumarata ili sukcinata dok su monokarboksilati lantanoida poput laktata ili acetata najmanje stabilni u ovom nizu. Citrati metala rijetkih zemalja predmetom su proučavanja jer mogu modificirati fiziološko ponašanje metala u organizmu životinje te utjecati na apsorpciju metala rijetkih zemalja u biljke iz tla [2]. Najčešće i najstabilnije kompleksne spojeve elementi rijetkih zemalja grade s kisikom kao ligandom. Takvi se spojevi često koriste pri separacijskim tehnikama ionske izmjene; upotrebljavaju se anioni EDTA te anioni hidroksi kiselina poput limunske za tvorbu kompleksa koji su topljivi u vodi. Za takve komplekse vrijedi da imaju koordinacijski broj 6 te da im je formula $[M(OH)_2EDTAH]_4 \times 3H_2O$. Važni su i kompleksi s β -diketonima poput acetalcetona. Fluorirani derivati takvih kompleksa hlapivi su, stoga su pogodni za uporabu u plinskoj kromatografiji. Kompleksi monodentatnih liganada kisika manje su stabilni od kelata te disociraju u vodenim otopinama [2].

2.1.2. Primjena elemenata rijetkih zemalja

Industrijska primjena elemenata rijetkih zemalja započela je službeno 1903. godine kada je uočeno da neke slitine tih metala mogu poslužiti u proizvodnji lako zapaljivog kremenca. Od tada do današnjeg doba interes i potražnja za elementima rijetkih zemalja neprestano rastu kako zbog njihovih poželjnih kemijskih i fizikalnih svojstava tako i zbog relativno lake dostupnosti i niske cijene. O tome govori i podatak da je 6000 t oksida elemenata rijetkih zemalja proizvedeno 1963. godine, dok količina za 2002. godine iznosi 85000 t od čega je većina proizvedena u Kini, najvećem izvozniku elemenata rijetkih zemalja i njihovih spojeva u svijetu [1]. U začetcima svoje industrijske primjene korišteni su zbog vrlo dobra svojstva oksidacije dok su s vremenom usvojene primjene i na temelju svojstava koja proizlaze iz $4f$ orbitale.

Zbog relativno niskih prvih tri ionizacijskih energija elementi rijetkih zemalja lako otpuštaju elektrone stoga su izvrsno reducirajuće sredstvo metala koji se teško reduciraju. Dodatak cerija i lantana u neke slitine pospješuje deoksidaciju i desulfurizaciju. U slitinama aluminija dodatkom elemenata rijetkih zemalja poboljšala se termička i električna vodljivost, a u slitinama kroma povećana je otpornost na koroziju. Slitine elementa rijetkih zemalja dodaju se i u nikal-metal-hidridne baterije kako bi apsorbirale vodik [1].

Lantan, neodimij i praseodimij imaju katalitički potencijal se upotrebljavaju u procesima krekiranja nafte, a cerij kao katalizator pri oksidaciji ugljikovodika. Također, elementi rijetkih zemalja djeluju kao katalitički konvertori i katalizatori kloroflourougljika sudjelujući u oksidaciji zagađivača smanjujući emisiju štetnih tvari u okoliš. U elektroničkoj industriji ističe se primjena europija, tulija i itirija u proizvodnji dijelova televizijskih ekrana. Samarij se koristi u izradi mikrovalnih filtera. U procesima obojenja i obezbojenja stakla primjenjuju se neki također elementi rijetkih zemalja; lantan se primjenjuje u izradi visokokvalitetnih leća za kamere i neke mjerne uređaje. Slitina neodimija i praseodimija koristi se za izradu stakla zaštitnih naočala [1], a smjesa oksida neodimija i praseodimija dobro upija žuto svjetlo pa se koristi u filterima za sunčane naočale [3]. U proizvodnji lasera s krutom jezgrom koriste se neodimij, erbij, gadolinij i holmij. Lantanoidne slitine s kobaltom pokazuju izvrsna intrinzična magnetska svojstva, stoga su pogodne za izradu trajnih magneta. Najsnažniji dosad proizveden trajni magnet sačinjava kombinacija prijelaznih metala; željeza i kobalta te elemenata rijetkih zemalja; neodimija, praseodimija i samarija. Trajni magneti imaju vrlo široku primjenu i rabe se između ostalog u automobilskoj industriji, telekomunikacijama, navigaciji, računalnoj industriji te u istraživanjima svemira. Kombinacija samarija i kobalta koristi se u vojnoj industriji i proizvodnji zrakoplova, dok se jeftiniji magneti, koji sadržavaju željezo, neodimij i bor, češće koriste u automobilima i računalima. U medicini primjenjuju se na području radiologije te u liječenjima koja uključuju laserske zahvate [1]. U geološkim istraživanjima, razvojem masene spektrometrije, korištenjem izotopa samarija i neodimija uspješno je određena starost stijena koja spadaju u najstarije na planetu [4]. Posebno raširena uporaba elemenata rijetkih zemalja je u proizvodnji gnojiva za brojne biljne vrste. Istraživanja kineskih znanstvenika upućuju na poboljšanje kakvoće i količine uroda biljaka koje su tretirane niskim koncentracijama lantana, neodimija, praseodimija i cerija. Ti su podatci privukli pozornost

zapadnih znanstvenika, no njihovi eksperimenti nisu potvrdili kineske rezultate te se ne može sa sigurnošću zaključiti da bi elementi rijetkih zemalja pozitivno utjecali na rast biljaka [1].

2.1.3. Utjecaj na organizam čovjeka

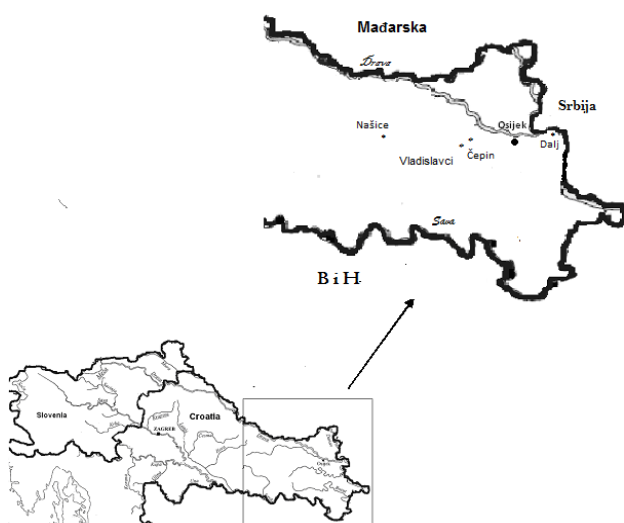
Elementi rijetkih zemalja nalaze se u rudama koje su zbog velikog udjela torija radioaktivne. Zbog radnika, koji sudjeluju u rudarenju, obradi, prijevozu i odlaganju otpada elemenata rijetkih zemalja i njihovih spojeva, potrebno je detaljnije istražiti načine na koji elementi rijetkih zemalja utječu na ljudski organizam. Još uvijek nema dovoljno podataka koji govore o dugoročnim posljedicama izlaganja, a dosad provedena istraživanja uglavnom daju podatke o akutnoj toksičnosti elemenata. Element skandij ne smatra se toksičnim, a istraživanje na štakorima pokazalo je da LD_{50} iznosi 755mg/kg ScCl_3 oralnim unosom. Itirijevi spojevi, netopljivi u vodi, smatraju se netoksičnima dok su oni topljivi u vodi, blago toksični. Životinje, na kojima su provedena istraživanja o toksičnosti itirija i njegovih spojeva, zadobile su oštećenja jetre i pluća. Udisanje itirijeva citrata uzrokovalo je plućni edem i dispneju, a udisanje itirijeva klorida edem jetre. Kod čovjeka bi itirij mogao uzrokovati bolesti pluća. Kod životinja, kojima je ubrizgana otopina lantana, uočena je hiperglikemija, nizak krvni tlak, promjene na jetri te degeneracija slezene. Cerij je bio uzročnik smrti životinjama kojima je ubrizgan u većim količinama. Životinje su uginule zbog srčanog zastoja. LD_{50} za štakore iznosi $5,05\text{mg/L}$ udisanjem prašine. Praseodimij se smatra blago do umjereno toksičnim kao i neodimij iako toksičnost neodimija nije detaljno istražena. Poznato je da njegova prašina i soli iritirajuće djeluju na oči i sluznicu te umjereno iritirajuće na kožu. Osim radioaktivnosti nije poznato kakvu opasnost za ljudski organizam prometij predstavlja iako se pretpostavlja da bi mogao utjecati na kosti. Netopljive soli samarija nisu toksične, a one topljive blago su toksične. Samo 0,05% oralno unesenih samarijevih soli završi u krvotoku, a ostatak se izluči. Iz krvi dio odlazi u jetru, a dio se taloži na površini kostiju, a dio se izluči naknadno. Gadolinij u obliku slobodnog iona vrlo je toksičan, no njegova primjena u medicini, preciznije pri magnetskoj rezonanciji, temelji se na uporabi keliranih spojeva koji se smatraju neopasnima iako su zabilježene rijetke anafilaktičke reakcije. Terbijevi se spojevi smatraju blago do umjereno toksičnima, ali nisu provedena detaljnija istraživanja, a isto vrijedi za erbij i njegove spojeve. Disprozijeve soli, koje su topljive u vodi poput klorida i nitrata, unesene u organizam blago su toksične, a netopljive

solu nisu. Holmij je blago toksičan. Unesene u većim količinama topljive tulijeve soli su blago toksične, međutim, on za razliku od ostalih elemenata ne završi u prehrambenim namirnicama biljnog podrijetla jer ga biljni korijen ne upija iz tla. Iterbij i svi njegovi spojevi označeni su kao visoko toksični jer uzrokuju iritaciju kože i očiju, a neki od spojeva potencijalno su teratogeni. Neki spojevi lutecija poput oksida i fluorida smatraju se umjereno toksičnima [5].

2.2. Metode

2.2.1. Ispitanici

Ispitivanjem je obuhvaćeno 357 ispitanika, punoljetnih osoba sa područja Osječko Baranjske Županije. Uzorci su prikupljeni na 5 lokacija: Vladislavci, Dalj, Čepin, Našice i Osijek.



Slika 2.2.1. Geografski položaj pet lokacija s kojih su prikupljeni uzorci urina

2.2.2. Princip metode ICP-MS

Masena spektroskopija induktivno spregnutom plazmom, skraćeno ICP-MS, metoda je kojom je utvrđena koncentracija 12 elemenata u urinu od 391 ispitanika iz Osijeka, Čepina, Našica, Dalja i Vladislavaca.

Uzorak, koji se nalazi u tekućem stanju, automatski se uzorkuje i uvodi u uređaj, potom je preveden u oblik aerosoli, a zatim u plazmu. Prolazeći kroz različite toplinske zone unutar plazma-baklje, uzorak je osušen, isparen, atomiziran te ioniziran. Tako uzorak prijeđe put od tekućeg preko čvrstog do plinovitog stana. Kada stigne do analitičkog dijela uređaja, na temperaturi između 6000K-7000K, uzorak je sveden na pojedinačne atome i one koje predstavljaju njegov sastav. Pobuđivanje elektrona vanjske ljuske atoma u njihovu osnovnom stanju temelj je atomske emisije. Energija argonske plazme iznosi približno 15.8eV. S obzirom da se prve ionizacijske energije najčešće nalaze unutar intervala od 4eV do 12eV, ta je energija dovoljna za ionizaciju većine elemenata u periodnom sustavu. ICP-MS primarno se koristi za detekciju pozitivno nabijenih iona iako plazma može proizvesti i anione, ali se njihovo odvajanje i prijenos odvijaju drugačije nego kod kationa, stoga se ne analiziraju pomoću ICP-MS uređaja. Zbog brzine analize i izvrsne mogućnosti detekcije ICP-MS primjenjuje se u biomedicinskim, nuklearnim, geološkim i brojnim drugim istraživanjima [6].

2.2.3. Obrada podataka

Podatci su obrađeni metodom osnovne statistike i multivarijantnom metodom- klaster analizom. Kada se podatci nekog skupa dekomponiraju u homogenije podskupove, nastaju klasteri, poznati i kao rojevi. Cilj klaster analize utvrditi je koliko će i kakvih poskupina činiti jedan skup neoznačenih podataka. Temelj za definiciju klastera sličnost je podataka, zato je važno utvrditi mjeru sličnosti između dva uzorka. Euklidska udaljenost koja je korištena u ovom radu, pogodna je npr. za uočavanje kompaktnih i izoliranih klastera. U praksi najtočniju informaciju o podatcima daju više dimenzionalni geometrijski oblici, ali je tako teže uočiti informacijom koji oni prenose, pa se klasteri svode na niže dimenzionalne geometrijske oblike iako se tim postupkom nešto od sveukupne informacije izgubi. Rezultati klaster analize u ovome radu prikazani su u obliku dendrograma. Više o metodi klaster analize moguće je pronaći u literaturi. [7].

Korištena je programska podrška Statistica 7.0, Statsoft Inc. Tulsa, Oklahoma, USA.

4. Rezultati

3.1. Osnovna statistika i Kruskal –Wallis test

U tablici 3.1.1. prikazani su rezultati osnovne statistike za vrijednosti koncentracija dvanaest odabranih elemenata na području Dalja. Prikazane su vrijednosti medijana, interkvartilni raspon (vrijednosti 25. – 75. percentila) i vrijednosti pronađene u rijetkim literaturnim izvorima. Vrijednosti medijana bile su niže od vrijednosti pronađenih u literaturi, točnije, nalazile su se ispod granice detekcije instrumenta. U usporedbi s literaturnim vrijednostima [8,9,10] vrijednosti 75. percentila bile su veće samo u slučaju La.

Tablica 3.1.1.Osnovna statistika koncentracija 12 odabranih elemenata na području Dalja
Rezultati su izraženi u $\mu\text{g/L}$.

| Element | N | Medijan | 25 % percentili | 75% percentili | Literaturne vrijednosti[8, 9,10] |
|---------|-----|---------|-----------------|----------------|----------------------------------|
| Ce | 100 | 0,00 | 0,00 | 0,035 | <0,005-0,06 |
| Dy | 100 | 0,00 | 0,00 | 0,000 | <0,0005–0,055 |
| Er | 100 | 0,00 | 0,00 | 0,000 | <0,0002–0,035 |
| Eu | 100 | 0,00 | 0,00 | 0,000 | <0,0005-0,018 |
| Gd | 100 | 0,00 | 0,00 | 0,000 | <0,0006–0,031 |
| Ho | 100 | 0,00 | 0,00 | 0,000 | <0,0003–0,019 |
| La | 100 | 0,00 | 0,00 | 0,196 | <0,002–0,05 |
| Nd | 100 | 0,00 | 0,00 | 0,022 | <0,0016–0,038 |
| Pr | 100 | 0,00 | 0,00 | 0,000 | <0,0004–0,0256 |
| Sm | 100 | 0,00 | 0,00 | 0,000 | <0,0005–0,07 |
| Tm | 100 | 0,00 | 0,00 | 0,000 | <0,0002-0,0132 |
| Yb | 100 | 0,00 | 0,00 | 0,000 | <0,0006-0,034 |

U tablici 3.1.2. prikazani su rezultati osnovne statistike za podatke za koncentracije dvanaest odabranih elemenata na području Čepina. Prikazani su medijani, interkvartilni raspon (vrijednosti 25. – 75. percentila) i literaturne vrijednosti. Vrijednosti medijana bile su niže od vrijednosti pronađenih u literaturi, točnije, nalazile su se ispod granice detekcije instrumenta. U usporedbi s navedenim literaturnim vrijednostima [8, 9,10] vrijednosti 75. percentila bile su veće za Ce i La.

Tablica 3.1.2. Osnovna statistika koncentracija 12 odabranih elemenata na području Čepina.
Rezultati su izraženi u $\mu\text{g/L}$.

| Element | N | Medijan | 25% percentili | 75% percentili | Literaturne vrijednosti[8,9,10] |
|---------|----|---------|-------------------|-------------------|------------------------------------|
| Ce | 50 | 0,00 | 0,00 | 0,349 | <0,005-0,06 |
| Dy | 50 | 0,00 | 0,00 | 0,000 | <0,0005–0,055 |
| Er | 50 | 0,00 | 0,00 | 0,000 | <0,0002–0,035 |
| Eu | 50 | 0,00 | 0,00 | 0,000 | <0,0005-0,018 |
| Gd | 50 | 0,00 | 0,00 | 0,028 | <0,0006–0,031 |
| Ho | 50 | 0,00 | 0,00 | 0,000 | <0,0003–0,019 |
| La | 50 | 0,00 | 0,00 | 0,257 | <0,002–0,05 |
| Nd | 50 | 0,00 | 0,00 | 0,042 | <0,0016–0,038 |
| Pr | 50 | 0,00 | 0,00 | 0,000 | <0,0004–0,0256 |
| Sm | 50 | 0,00 | 0,00 | 0,000 | <0,0005–0,07 |
| Tm | 50 | 0,00 | 0,00 | 0,000 | <0,0002-0,0132 |
| Yb | 50 | 0,00 | 0,00 | 0,000 | <0,0006-0,034 |

U tablici 3.1.3. prikazani su rezultati osnovne statistike za podatke za koncentracije dvanaest odabranih elemenata na području Našica. Prikazani su medijani, interkvartilni raspon (vrijednosti 25. – 75. percentila) i vrijednosti pronađene u literaturi. Vrijednosti medijana bile su niže od vrijednosti pronađenih u literaturi, točnije, nalazile su se ispod granice detekcije instrumenta. U usporedbi s referentnim vrijednostima vrijednosti 75. percentila bile su veće za elemente La i Ce.

Tablica 3.1.3. .Osnovna statistika koncentracija 12 odabranih elemenata na području Našica. Rezultati su izraženi u $\mu\text{g/L}$.

| Element | N | Medijan | 25 % percentili | 75% percentili | Literaturne vrijednosti[8,9,10] |
|---------|----|---------|--------------------|-------------------|---------------------------------|
| Ce | 77 | 0,00 | 0,00 | 0,168 | <0,005-0,06 |
| Dy | 77 | 0,00 | 0,00 | 0,000 | <0,0005–0,055 |
| Er | 77 | 0,00 | 0,00 | 0,000 | <0,0002–0,035 |
| Eu | 77 | 0,00 | 0,00 | 0,000 | <0,0005-0,018 |
| Gd | 77 | 0,00 | 0,00 | 0,000 | <0,0006–0,031 |
| Ho | 77 | 0,00 | 0,00 | 0,000 | <0,0003–0,019 |
| La | 77 | 0,00 | 0,00 | 0,207 | <0,002–0,05 |
| Nd | 77 | 0,00 | 0,00 | 0,042 | <0,0016–0,038 |
| Pr | 77 | 0,00 | 0,00 | 0,000 | <0,0004–0,0256 |
| Sm | 77 | 0,00 | 0,00 | 0,000 | <0,0005–0,07 |
| Tm | 77 | 0,00 | 0,00 | 0,000 | <0,0002-0,0132 |
| Yb | 77 | 0,00 | 0,00 | 0,000 | <0,0006-0,034 |

U tablici 3.1.4 prikazani su rezultati osnovne statistike za podatke za koncentracije dvanaest odabranih elemenata na području grada Osijeka. Prikazani su medijani, interkvartilni raspon (vrijednosti 25. – 75. percentila) i vrijednosti pronađene u literaturi. Vrijednosti medijana bile su niže od vrijednosti pronađenih u literaturi, točnije, nalazile su se ispod granice detekcije instrumenta za sve elemente osim Ce i La. U usporedbi s literaturnim vrijednostima vrijednosti 75. percentila bile su veće za La i Ce.

Tablica 3.1.4. Osnovna statistika koncentracija 12 odabranih elemenata na području Osijeka.

Rezultati su izraženi u $\mu\text{g/L}$.

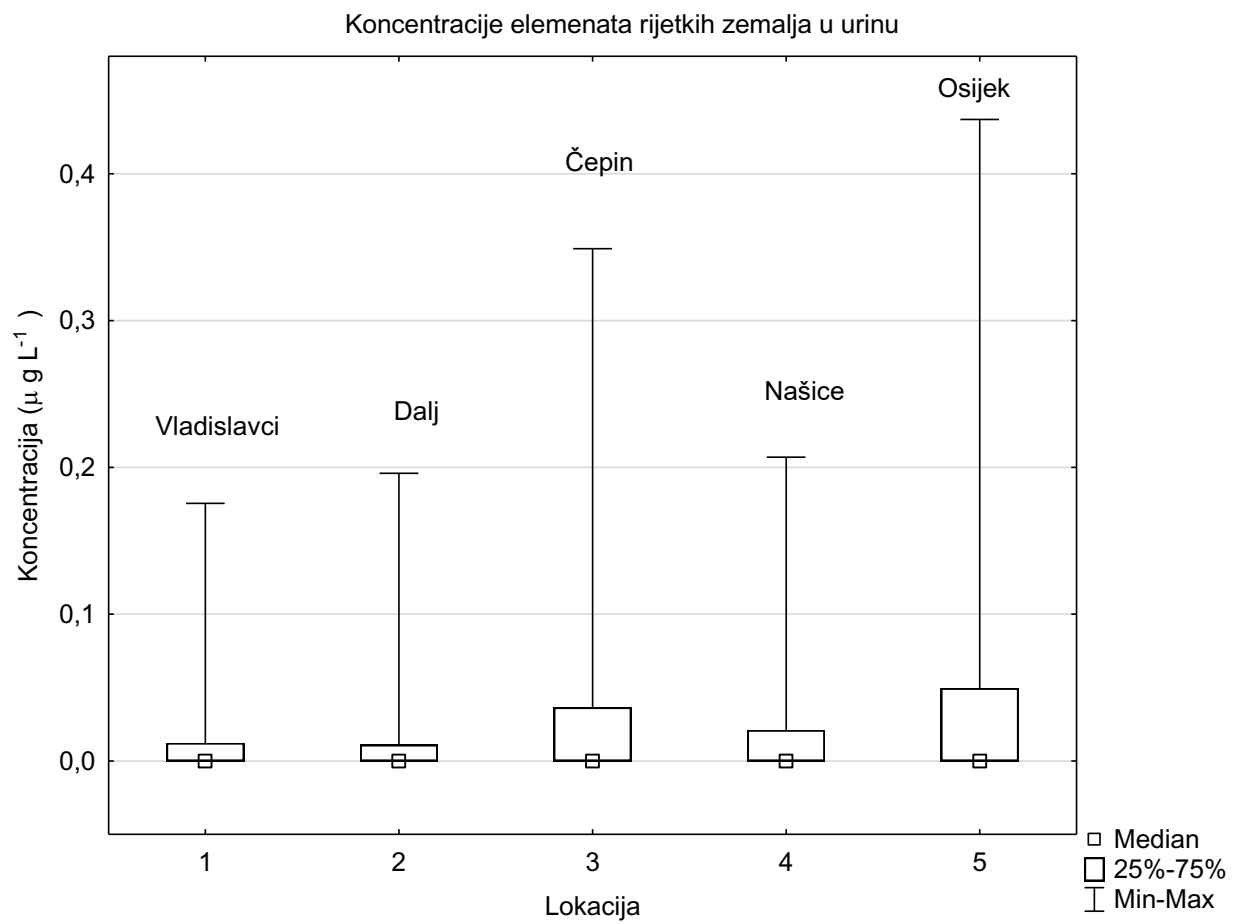
| Element | N | Medijan | 25 % percentili | 75% percentili | Literaturne vrijednosti[8,9,10] |
|---------|----|---------|--------------------|-------------------|------------------------------------|
| Ce | 62 | 0,064 | 0,00 | 0,437 | <0,005-0,06 |
| Dy | 62 | 0,000 | 0,00 | 0,000 | <0,0005-0,055 |
| Er | 62 | 0,000 | 0,00 | 0,000 | <0,0002-0,035 |
| Eu | 62 | 0,000 | 0,00 | 0,000 | <0,0005-0,018 |
| Gd | 62 | 0,000 | 0,00 | 0,027 | <0,0006-0,031 |
| Ho | 62 | 0,000 | 0,00 | 0,000 | <0,0003-0,019 |
| La | 62 | 0,042 | 0,00 | 0,328 | <0,002-0,05 |
| Nd | 62 | 0,000 | 0,00 | 0,072 | <0,0016-0,038 |
| Pr | 62 | 0,000 | 0,00 | 0,012 | <0,0004-0,0256 |
| Sm | 62 | 0,000 | 0,00 | 0,00 | <0,0005-0,07 |
| Tm | 62 | 0,000 | 0,00 | 0,000 | <0,0002-0,0132 |
| Yb | 62 | 0,000 | 0,00 | 0,000 | <0,0006-0,034 |

U tablici 3.1.5. prikazani su rezultati osnovne statistike za podatke za koncentracije dvanaest odabranih elemenata na području Vladislavaca. Prikazani su medijani, interkvartilni raspon (vrijednosti 25. – 75. percentila) i vrijednosti pronađene u literaturi. Vrijednosti medijana bile su niže od referentnih vrijednosti pronađenih u literaturi, točnije, nalazile su se ispod granice detekcije instrumenta za sve elemente. U usporedbi s literaturnim vrijednostima, vrijednosti 75. percentila bile su veće za La.

Tablica 3.1.5.Osnovna statistika koncentracija 12 odabranih elemenata na području Vladislavaca. Rezultati su izraženi u µg/L.

| Element | N | medijan | 25 % percentili | 75% percentili | Literaturne vrijednosti[8,9,10] |
|---------|----|---------|--------------------|-------------------|---------------------------------|
| Ce | 68 | 0,00 | 0,00 | 0,025 | <0,005-0,06 |
| Dy | 68 | 0,00 | 0,00 | 0,000 | <0,0005–0,055 |
| Er | 68 | 0,00 | 0,00 | 0,000 | <0,0002–0,035 |
| Eu | 68 | 0,00 | 0,00 | 0,000 | <0,0005-0,018 |
| Gd | 68 | 0,00 | 0,00 | 0,000 | <0,0006–0,031 |
| Ho | 68 | 0,00 | 0,00 | 0,000 | <0,0003–0,019 |
| La | 68 | 0,00 | 0,00 | 0,156 | <0,002–0,05 |
| Nd | 68 | 0,00 | 0,00 | 0,000 | <0,0016–0,038 |
| Pr | 68 | 0,00 | 0,00 | 0,020 | <0,0004–0,025 |
| Sm | 68 | 0,00 | 0,00 | 0,000 | <0,0005–0,07 |
| Tm | 68 | 0,00 | 0,00 | 0,000 | <0,0002-0,0132 |
| Yb | 68 | 0,00 | 0,00 | 0,000 | <0,0006-0,034 |

Na slici 3.1.1. prikazani su rezultati provedenog Kruskal-Wallis testa. Iako su na području grada Osijeka pronađene nešto više koncentracije nekih od elementa rijetkih zemalja u urinu ispitanika, nisu zabilježene statistički značajne razlike između vrijednosti koncentracija elemenata rijetkih zemalja među istraživanim lokacijama ($p=0,7898$).

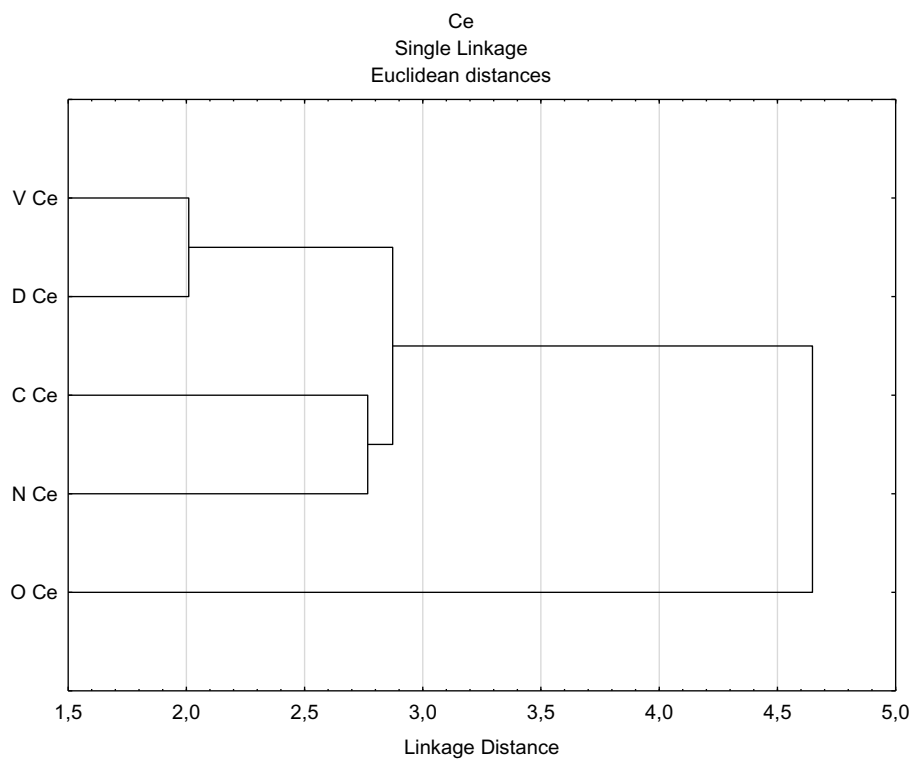


Slika br. 3.1.1. Rezultati Kruskal-Wallis testa

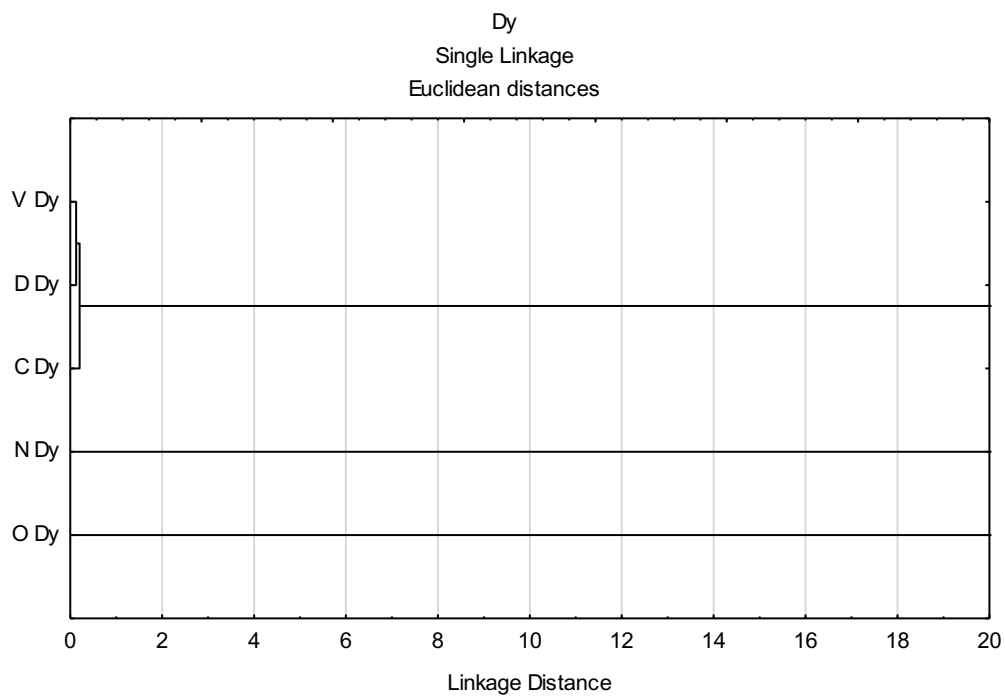
3.2 Klaster analiza

Rezultati klaster analize prikazani su na slikama 3.2.1. do 3.2.12.

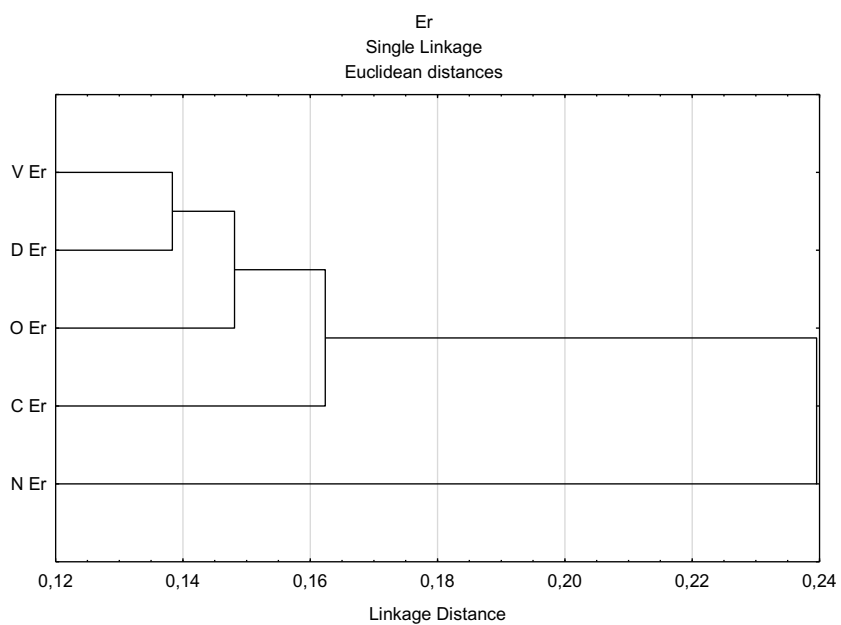
Mjestima uzorkovanja dodijeljene su sljedeće oznake: Vladislavci (V), Čepin (C), Osijek (O), Našice (N) i Dalj (D). Na Slici 3.2.1 prikazana je klaster analiza za cerij. Osijek je izdvojen u zaseban jednočlani klaster, a u četveročlani zaseban klaster grupirali su se Vladislavci i Dalj, Čepin i Našice. Slika 3.2.2 prikazuje klaster analizu za disprozij. U zasebne jednočlane klastere izdvojili su se Našice i Osijek. Klaster analiza za erbij na Slici 3.2.3 pokazuje da su se Našice značajno izdvojile. Ponovno Našice te Čepin izdvojile su se u klaster analizi koncentracija europija na Slici 3.2.4. Na Slici 3.2.5 izdvojio se Čepin, koji se ističe većom koncentracijom gadolinija. Na Slici 3.2.6 izdvojili su se Vladislavci sa najvećom koncentracijom holmija. Zbog nešto viših koncentracija La izdvojili su se Osijek i Dalj (Slika br 3.2.7.). Klaster analiza za koncentracije neodimija na Slici 3.2.8 i praseodimija Slici 3.2.9 pokazuje ponovno izdvajanje lokacije grada Osijeka. Slika 3.2.10 prikazuje rezultat klaster analize za samarij. U zaseban jednočlani klaster izdvojio se grad Našice sa nešto većom koncentracijom Sm od ostalih mjesta. Rezultati klaster analize za tulij na Slici 3.2.11 pokazuju da se izdvojio Čepin dok ostala mjesta čine jedan kompleksniji klaster. U klaster analizi za koncentracije iterbija, izdvojio se Osijek (Slika 3.2.12.)



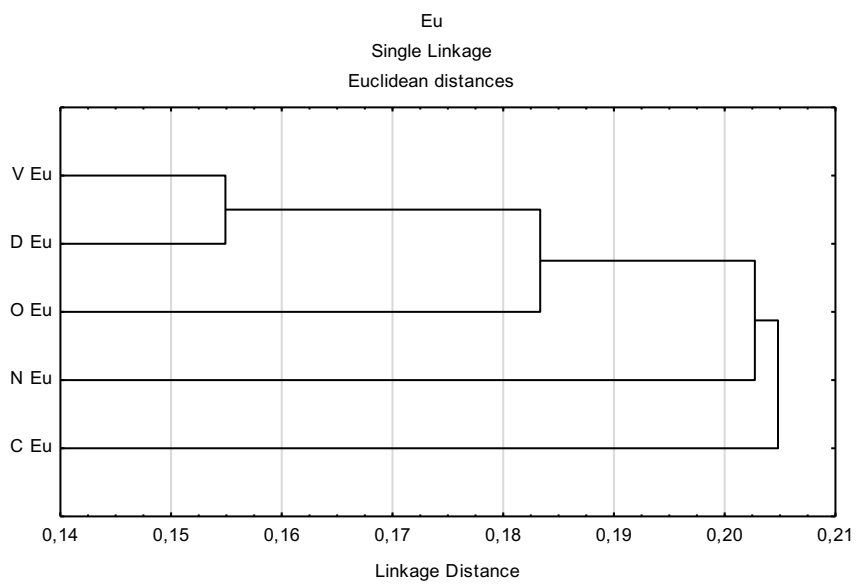
Slika 3.2.1. Klaster analiza za element cerij



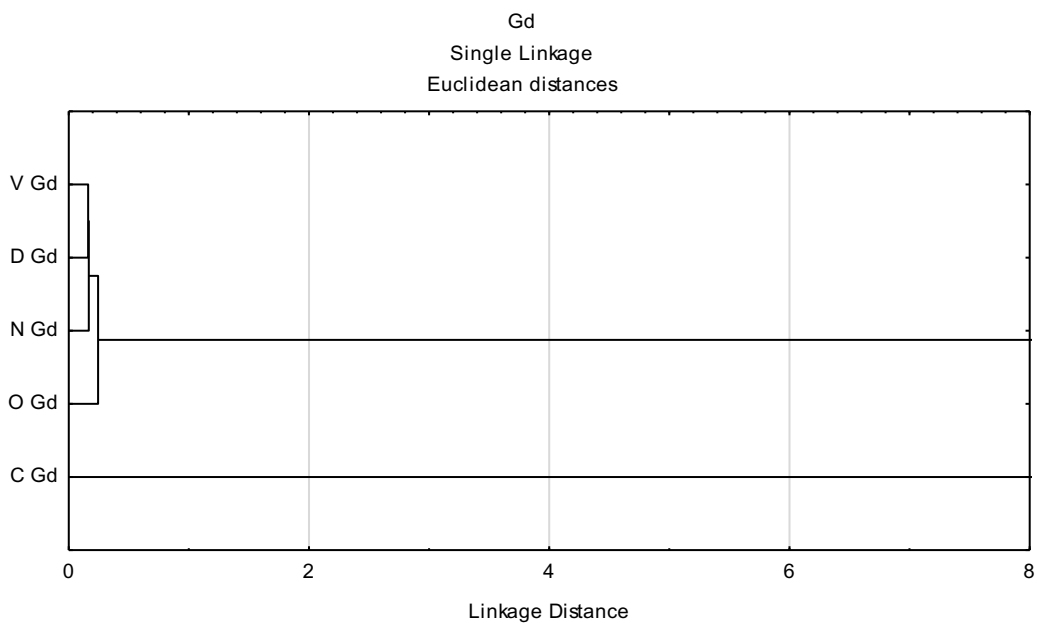
Slika 3.2.2. Klaster analiza za element disprozij



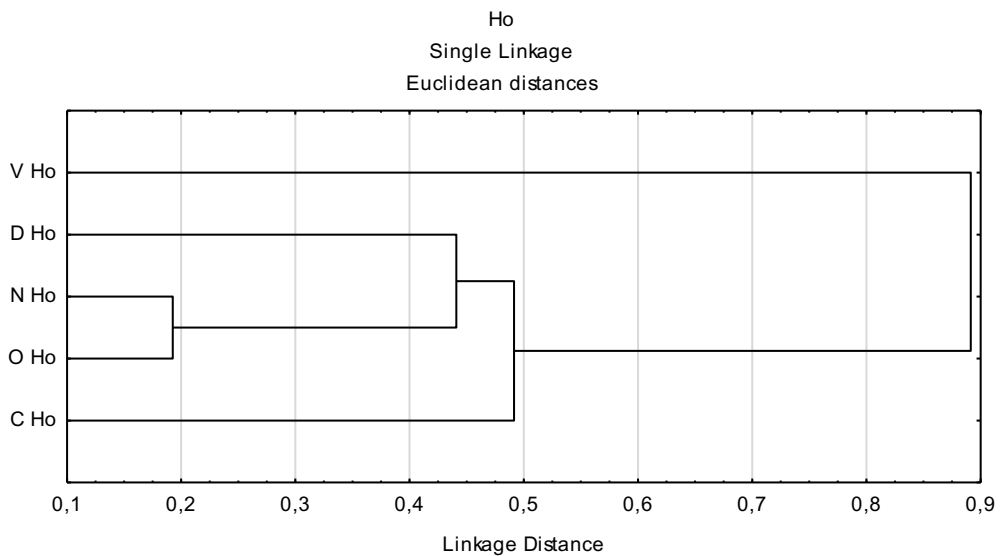
Slika3.2.3.Klaster analiza za element erbij



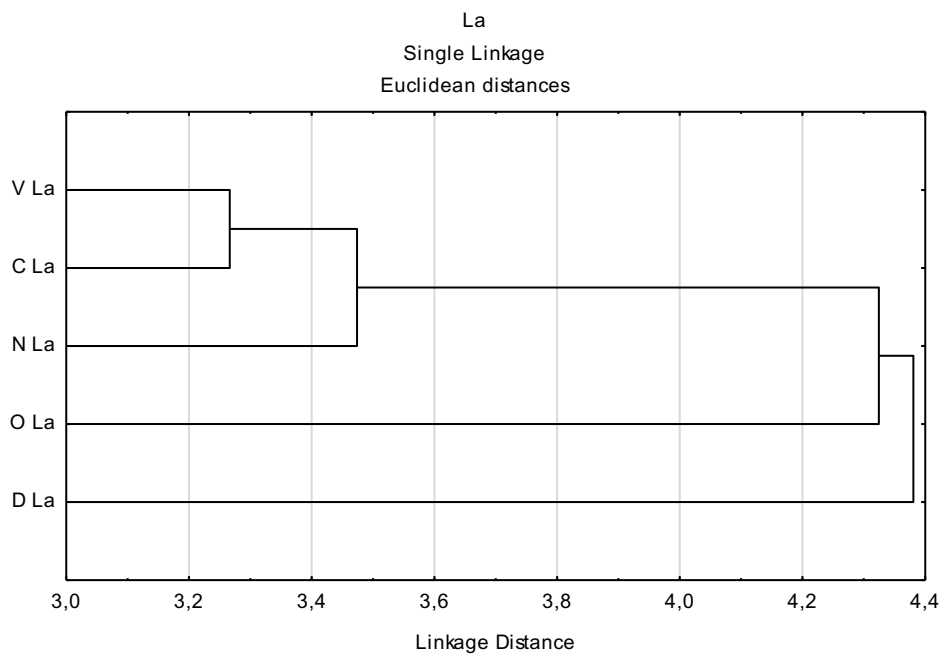
Slika 3.2.4. Klaster analiza za element europij



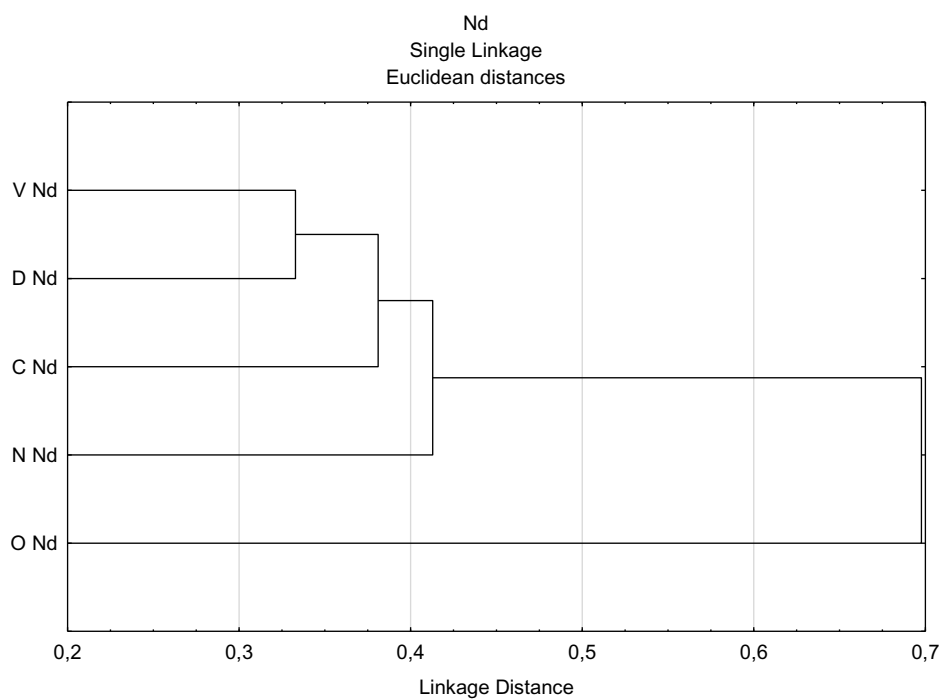
Slika 3.2.5. Klaster analiza za element gadolinij



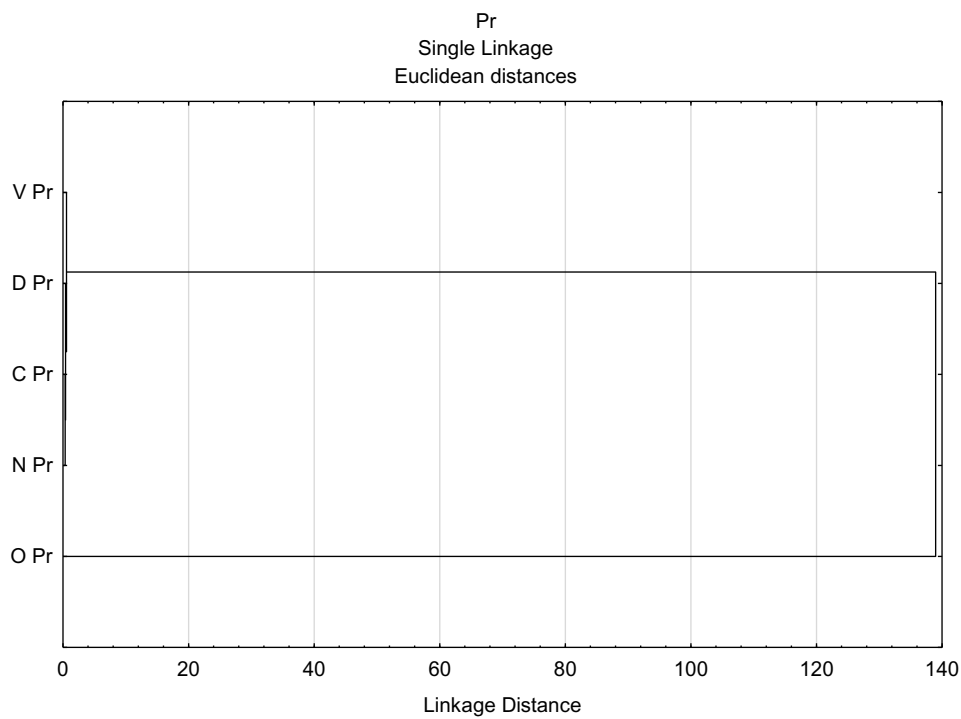
Slika 3.2.6. Klaster analiza za element holmij



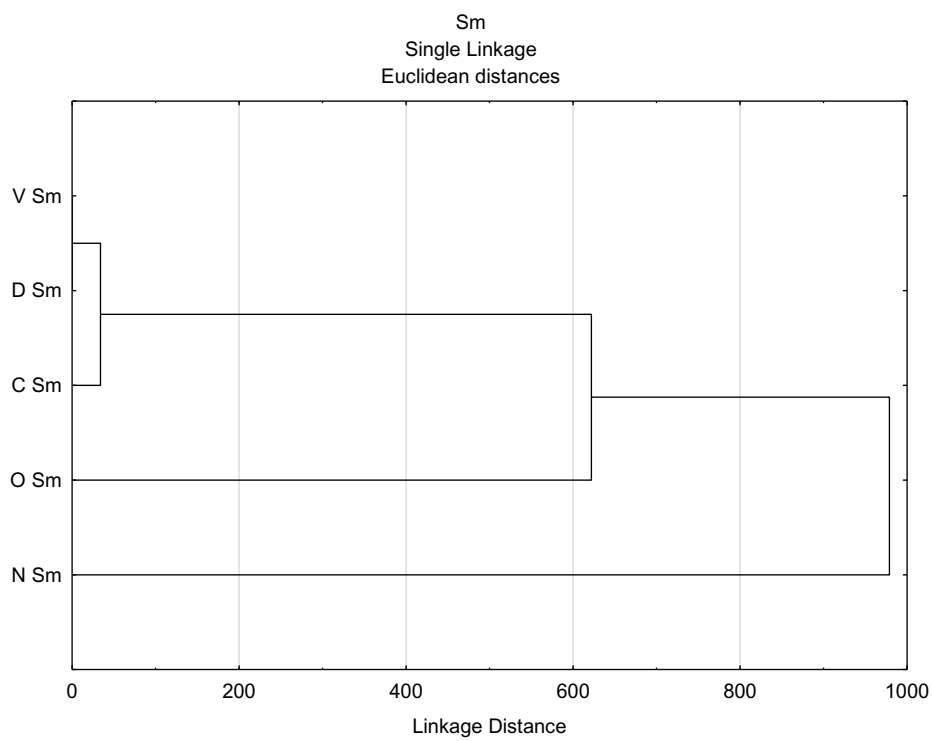
Slika 3.2.7.Klaster analiza za element lantan



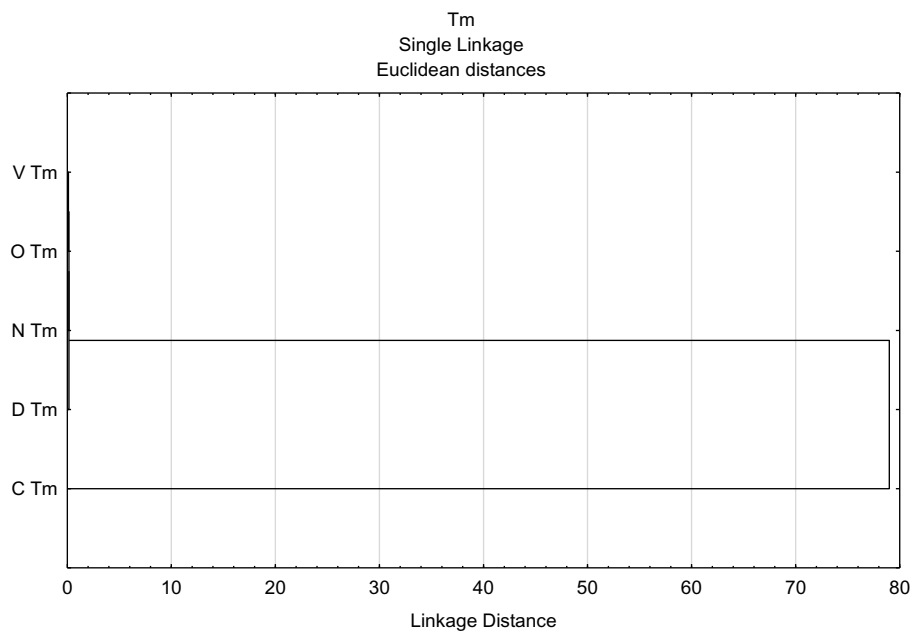
Slika 3.2.8:Klaster analiza za element neodimij



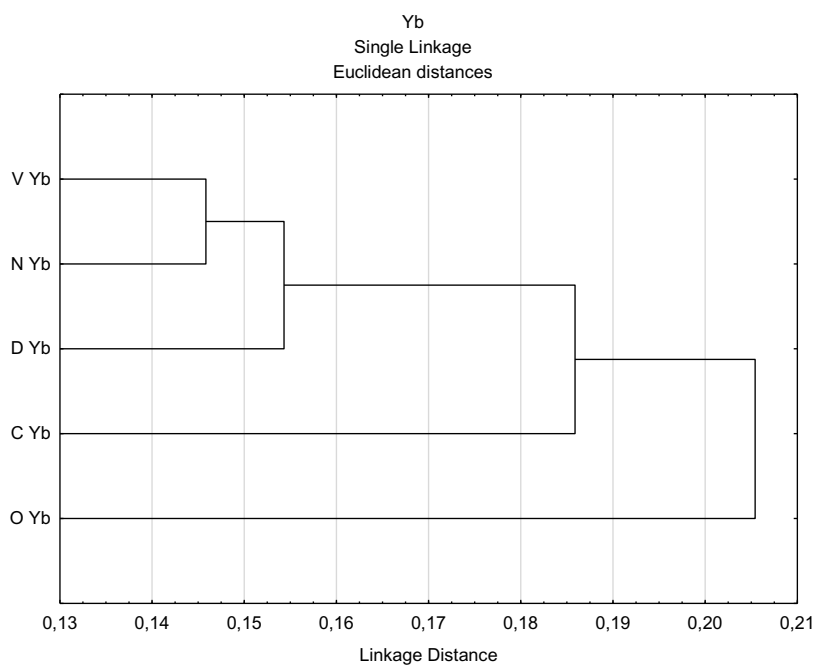
Slika 3.2.9:Klaster analiza za element praseodimij



Slika 3.2.10:Klaster analiza za element samarij



Slika 3.2.11: Klaster analiza za element tulij



Slika 3.2.12: Klaster analiza za element iterbij

4. Rasprava

Biomonitoring se smatra preciznijim od drugih (indirektnih) metoda u određivanju ukupnog opterećenja ljudske izloženosti jer se temelji na otkrivanju elemenata u biološkim uzorcima (urin, krv, kosa, nokti, majčino mlijeko). Povišene koncentracije elemenata rijetkih zemalja u urinu ukazuju na nedavnu izloženost, stoga je urin idealan biološki materijal za procjenu izloženosti u proteklih 24-48 sati. Za razliku od praćenja profesionalne izloženosti koja je prakticirana još od šezdesetih godina prošlog stoljeća biomonitoring opće populacije koristi se odnedavno. Istočna Hrvatska ratom zahvaćena regija ujedno je i područje intenzivne poljoprivrede u kojem se troše velike količine pesticida, herbicida i raznih gnojiva, a tu su i industrijske i komunalne otpadne vode, različite urbane aktivnosti. Istraživanje o mogućem poremećaju koncentracija elemenata rijetkih zemalja u urinu na području Hrvatske nikada nije bilo sustavno učinjeno. Objavljeni su radovi koji djelomično pokrivaju pojedine segmente kao npr. tlo i vodu za piće [11][12]. U usporedbi sa drugim biološkim uzorcima, urin se najčešće koristi zbog jednostavnog načina prikupljanja, skladištenja i pripreme uzoraka. U pogledu svjetske literature dominiraju radovi objavljeni u Kini [9], Italiji [10] i Švedskoj [8]. S obzirom na rezultate osnovne statistike uočeno je da su se vrijednosti medijana za sve analizirane elemente nalazile ispod granice detekcije instrumenta i to na svim istraživanim lokacijama. Vrijednosti 75% percentila za lake elemente rijetkih zemalja: La, Ce na većini lokacija iznad razine detekcije instrumenta, ali i iznad vrijednosti pronađenih u rijetkoj literaturi u kojoj su se rezultati odnosili uglavnom na ispitanike koji nisu bili izloženi onečišćivačima. Uzme li se u obzir da je više od 50% ispitanika u naseljima Dalj, Vladislavci i Čepin u anketnom listu dalo potvrđan odgovor na upit o tome jesu li bili izloženi :metalima, gnojivima, nafti i derivatima nafte, radu blizu odlagališta otpada ili prometnicama, ratnim djelovanjima i sl., moguće je nešto više vrijednosti objasniti tom činjenicom. Međutim, za neke točnije zaključke potrebna su dodatna istraživanja na većem broju ispitanika. Rezultati Kruskal-Wallis testa nisu ukazali na postojanje statistički značajnih razlika u koncentracijama elemenata rijetkih zemalja između 5 istraživanih lokacija ($p=0,7898$), pa sukladno tome niti između naselja i gradova. Rezultati klaster analize također ne ukazuju na bilo kakvo pravilno grupiranje prema mjestu uzorkovanja. Iako su se na nekim dendrogramima u manjoj mjeri u jednočlane klastere izdvojili gradovi (Er, Dy, Ce, Sm, Pr, Nd npr.), udaljenosti među tzv. klasterima bile su male, stoga nije bilo moguće zaključiti o postojanju razlika među istraživanim lokacijama. Rezultati analize vode koju su u

vrijeme kada su vršene analize urina koristili ispitanici, pokazali su nešto više koncentracije svih istraživanih elemenata u uzorcima bunarske vode prikupljene u Dalju, što se u određenoj mjeri moglo odraziti na koncentracije elemenata rijetkih zemalja u uzorcima urina. Međutim, dobiveni rezultati ne potvrđuju postojanje statistički značajne korelacije između koncentracija elemenata rijetkih zemalja u urinu i vodi. Daljnja istraživanja su potrebna kako bi mogli donijeti točnije zaključke, a broj ispitanika iako velik (357) potrebno je povećati kako bi se uz pomoć podataka iz anketnog upitnika mogli eliminirati svi uzorci :pušača, osoba izloženih pesticidima , umjetnim gnojivima, radu s metalima i sl. te postaviti referentne vrijednosti za ovaj dio Europe.

5. Zaključak

Elementi rijetkih zemalja i njihovi spojevi industrijski su vrlo primjenjivi. Izloženi su im prvenstveno radnici, koji sudjeluju u njihovoj izolaciji, obradi i prijevozu, ali i ostatak populacije putem raznih proizvoda (uključujući i gnojiva) koji te elemente i njihove spojeve sve češće sadržavaju. Dosadašnja istraživanja o utjecaju na organizam čovjeka koncentrirala su se uglavnom na akutnu toksičnost, a dugoročne posljedice izloženosti potrebno je detaljnije istražiti. Istraživanje koncentracija elemenata rijetkih zemalja u urinu stanovnika pet mjesta na području Istočne Hrvatske pokazalo je da su vrijednosti slične onima navedenim u rijetkim literaturnim izvorima istraživanja provedenim u drugim zemljama, a odnose se na populaciju koja nije bila izložena onečišćenju. Potrebna su daljnja istraživanja na većem broju ispitanika i širem području kako bi se mogle postaviti referentne vrijednosti za ovaj dio Europe.

6.Literatura

- [1] K. Redling, Rare Earth Elements in Agriculture with Emphasis on Animal Husbandry, München, 2006.
- [2] A. Cotton, R. A. Welch, G. Wilkinson, Advanced Inorganic Chemistry, A Division of John Wiley & Sons, New York, 1972..
- [3] G. Rayner-Canham, T. Overton, Descriptive Inorganic Chemistry, W. H. Freeman and Company, New York, 2006.
- [4] D. H. Cornell, Rare earths from supernova to superconductor, Pure & Appl. Chem., 65, (1993.), 2453-2464
- [5] K. T. Rim, K. H. Koo and J. S. Park, Toxicological Evaluations of Rare Earths and Their Health Impacts to Workers: A Literature Review, Safe Health Work, 4,(2013), 12-26
- [6] R. Thomas, Practical Guide to ICP-MS, Marcel Dekker, Inc., New York, 2004.
- [7] J. Abonyi, B. Feil, Cluster Analysis for Data Mining and System Identification, Birkhäuser Verlag AG, Berlin 2007.
- [8] I. Rodushkin et al., Multi-element analysis of body fluids by double-focusing ICP-MS, Transworld Res. Network. Recent Res. Devel. Pure & Applied Chem., 5, (2001.), 51-66.
- [9] Y. Li, H. Yu, S. Zheng, Y. Miao, S. Yin, P. Li, Y. Bian, Direct Quantification of Rare Earth Elements Concentrations in Urine of Workers Manufacturing Cerium, Lanthanum Oxide Ultrafine and Nanoparticles by a Developed and Validated ICP-MS, Int. J. Environ. Res. Public Health, 350, (2016)
- [10] M. Bettinelli, S. Spezia, C. Terni, A. Ronchi, C. Balducci, C. Minoia, Determination of rare earth elements in urine by electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry, Rapid Commun. Mass Spectrom, 16, (2002.): 579-584

[11] Ž. Fiket, Lj. Rozmaric, M. Krmpotić, M. Benedik: Levels of major and trace elements, including rare earth elements, and ^{238}U in Croatian tap waters. *Environmental Science and Pollution Research* (2015). 6789-6799.

[12] Ramos J.S., Dinali D. S., Oliveira C., Martins G. C., Moreira C.G., Siqueira O. J., Guilherme R. L. G., Rare Earth Elements in the Soil Environment, *Curr Pollution Rep* (2016) 2:28–50